



TITLE:

化学反応性の分子軌道理論(化学反応(2), <特集>境界領域)

AUTHOR(S):

米沢, 貞次郎

CITATION:

米沢, 貞次郎. 化学反応性の分子軌道理論(化学反応(2), <特集>境界領域). 物性研究 1971, 16(3): 344-366

ISSUE DATE:

1971-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88290>

RIGHT:

化学反応性の分子軌道理論

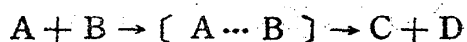
京大工学部石油化学教室 米 沢 貞次郎

I はじめに

化学反応に関する理論的取扱いは次の三つに大別することができよう。¹⁾

(1) 反応系全体のポテンシャル面を考慮するものであり，主として衝突論的な方法がこれであって，化学反応を物質間の衝突という立場で考えようとするものである。したがって衝突の一部始終を記述するために，衝突の軌跡が通りうるあらゆる核配置の，すなわち反応系全体のポテンシャル面を必要とする。

(2) 反応の始原系と，生成系の間において次式に示すように



活性錯合体または遷移状態 $[A \cdots B]$ を考える。この始原系から遷移状態にいたるポテンシャル面を必要とするものであって，よく知られた Eyring の絶対反応速度論はこれにあたる。さらにいうならばこの方法では反応速度定数そのものの値が計算される。²⁾

(3) 始原系の知識，あるいは活性錯合体の模型にもとづいて活性化エネルギーの近似値，あるいはなんらかの尺度を求めようとするものである。すなわち速度定数 k を Arrhenius の表式であらわすとき，

$$k = A e^{-\frac{E}{kT}} \quad (1)$$

エントロピー項とよばれる A についての考察は行なわない。目的とするところは複雑な有機化合物のどの位置に反応がもっともおこりやすいか，あるいはことなつた化合物に対してある種の反応がおこる場合の相対速度を追求しようとすることに主眼がおかれる。(2)の方法に比して定性的な結論しか期待しえないことは事実であるが，絶対反応速度論の方法を複雑な分子のしかも液相でお

この反応に適用することは不可能である以上，この有機反応性の理論に対する期待は大きいと言えよう。

この小文では現在もっとも化学者の関心を集めている第3の方法についての解説を行うことにする。この方向のアプローチには定まった方法論がないだけに，きわめて多彩であり，直観的であり定性的であるが，同時にまたエスプリに富んでおり，魅力的でもあると言えるからである。

II 化学反応性の理論と展望

化学反応性の理論の推移は，量子化学における分子の電子状態の取扱いの進歩と密接な関連がある。すなわち従来の理論は主に π 近似を前提とするHückel法にもとづくものであって，対象そのものもベンゼン，ナフタリン，アトラセンなどに代表される共役化合物の化学反応がその対象となつたし，Hückel法が σ 系に拡張されることによって飽和化合物の反応も論じられるようになった。さらに分子軌道法が拡張Hückel法，すべての原子価電子を考慮した半経験的SCF法，非経験的(ab initio)計算とめざましい進歩をとげるにつれて，化学反応性の理論も除々にではあるが変化しつつある。この間の事情を説明しよう。

〔1〕 経験的分子軌道法にもとづく反応性の理論

Hückel法の特長を書きならべると

(1) 分子中の特定の電子のみを抜き出してとりあつかう，共役化合物であれば π 電子だけ，または σ 骨格を構成する σ 電子にその取扱いを限定する。この場合全電子ハミルトニアンは(2)式のように

$$H \doteq \sum_{\mu} h(\mu) \quad (2)$$

一電子ハミルトニアン $h(\mu)$ の和で与えられるとする。 \sum_{μ} はたとえば π 電子についての総和を意味する。この近似は電子間相互作用の項 $\sum_{\mu > \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$ をそれぞれの電子に振当てることを意味し，電子間相互作用の考慮は充分でない。

(2) 分子軌道は各原子の原子軌道をその対称性を考慮に入れて一次結合をと

る，LCAOMO 近似を採用する

$$\varphi = \sum_r C_r \chi_r \quad (3)$$

χ_r は r 番目の原子軌道で π 電子状態を論じるときは分子面を節面とする p 軌道， σ 電子の場合には原子価角を考慮した混成軌道などである。

(3) 分子軌道のエネルギー，係数は(1)式の全ハミルトニアンから変分法の手続で導かれる永年方程式

$$|h_{rs} - \epsilon S_{rs}| = 0 \quad (4)$$

をといて求められる。ただし h は(2)式にあらわれた一電子ハミルトニアンで $h_{rr} = \int \chi_r h \chi_r d\tau$ ， $h_{rs} = \int \chi_r h \chi_s d\tau$ であらわされ，それぞれクーロン積分，共鳴積分とよばれる。 S_{rs} 重なり積分である。

(4) 永年方程式において重なり積分を無視，クーロン積分，共鳴積分は

$$\begin{aligned} h_{rr} &= \alpha + a\beta \\ h_{rs} &= \ell\beta \end{aligned} \quad (5)$$

のごとく，経験的パラメーター α ， β を導入してあらわし，原子の電気陰性度イオン化ポテンシャル，結合距離などを参照して定める。

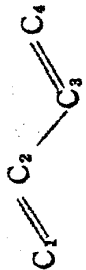
(5) これから分子軌道の規格化，条件， $\sum_r (C_r^i)^2 = 1$ ，を用いて分子軌道のエネルギー ϵ_i ，その係数 C_r^i を求める。またこれらの諸量から

$$\begin{aligned} \text{全電子エネルギー} : E &= \sum_j \nu_j \epsilon_j \\ \text{全軌道電子密度} : q_r &= \sum_j \nu_j (C_r^j)^2 \\ \text{軌道間結合次数} : p_{rs} &= \sum_j \nu_j C_r^j C_s^j \end{aligned} \quad (5)$$

などの諸量が定義される。 ν_j は j 番目の分子軌道の被占電子数である。いくつかの結果を表 1，図 1 に示しておく。図 1 はとくに電子密度，結合次数，自由原子価等を記載したもので分子図 (Molecular Diagram) とよばれ，化学反応性の解釈の手がかりとなる。

表 1 共役化合物の電子状態

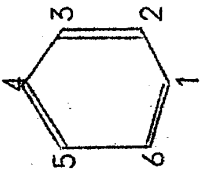
ブタジエン

	$\epsilon_4 = \alpha - 1.6180\beta$	$\varphi_4 = 0.3717\chi_1 - 0.6015\chi_2 + 0.6015\chi_3 - 0.3717\chi_4$
	$\epsilon_3 = \alpha - 0.6180\beta$	$\varphi_3 = 0.6015\chi_1 - 0.3717\chi_2 - 0.3717\chi_3 + 0.6015\chi_4$
	$\epsilon_2 = \alpha + 0.6180\beta$	$\varphi_2 = 0.6015\chi_1 + 0.3717\chi_2 - 0.3717\chi_3 - 0.6015\chi_4$
	$\epsilon_1 = \alpha + 1.6180\beta$	$\varphi_1 = 0.3717\chi_1 + 0.6015\chi_2 + 0.6015\chi_3 + 0.3717\chi_4$

$$\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha$$

ベンゼン

	$\epsilon_6 = \alpha - 2\beta$	$\varphi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6)$
	$\epsilon_5 = \alpha - \beta$	$\varphi_5 = \frac{1}{\sqrt{4}} (\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6)$
	$\epsilon_4, \epsilon_5 = \alpha - \beta$	$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\chi_1 + \chi_2 - 2\chi_4 + \chi_5 - \chi_5 - \chi_6)$
	$\epsilon_2, \epsilon_3 = \alpha + \beta$	$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}} (\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6)$
	$\epsilon_1 = \alpha + 2\beta$	$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 + \chi_5 + \chi_6)$
		$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6)$

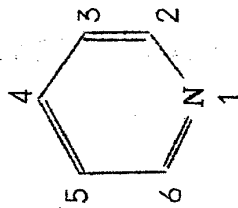
$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4$$

$$= \alpha_5 = \alpha_6 = \alpha$$

$$\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta_{45}$$

$$= \beta_{56} = \beta_{61} = \beta$$

ピリジン



$$\alpha_1 = \alpha + \beta$$

$$\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5$$

$$= \alpha_6 = \alpha$$

$$\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta_{45}$$

$$= \beta_{56} = \beta_{61} = \beta$$

$$\varepsilon_6 = \alpha - 1.8912\beta$$

$$\varepsilon_5 = \alpha - \beta$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 0.7046\beta$$

$$\varepsilon_3 = \alpha + \beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 1.3174\beta$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2.2784\beta$$

$$\begin{aligned} \varphi_6 = & 0.2621\chi_1 - 0.3789\chi_2 + 0.4545\chi_3 \\ & - 0.4806\chi_4 + 0.4545\chi_5 - 0.3789\chi_6 \end{aligned}$$

$$\varphi_5 = \frac{1}{2} (\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6)$$

$$\begin{aligned} \varphi_4 = & 0.4964\chi_1 - 0.4231\chi_2 - 0.1983\chi_3 \\ & + 0.5629\chi_4 - 0.1983\chi_5 - 0.4231\chi_6 \end{aligned}$$

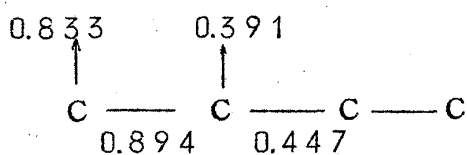
$$\varphi_3 = \frac{1}{2} (\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6)$$

$$\varphi_2 = 0.5169\chi_1 + 0.0820\chi_2 - 0.4088\chi_3$$

$$- 0.6206\chi_4 - 0.4088\chi_5 + 0.0820\chi_6$$

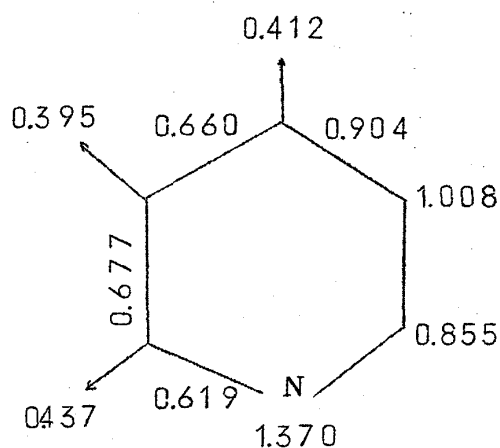
$$\varphi_1 = 0.6463\chi_1 + 0.4131\chi_2 + 0.2949\chi_3$$

$$+ 0.2589\chi_4 + 0.2949\chi_5 + 0.4131\chi_6$$



$$E = 4\alpha + 4.4720\beta$$

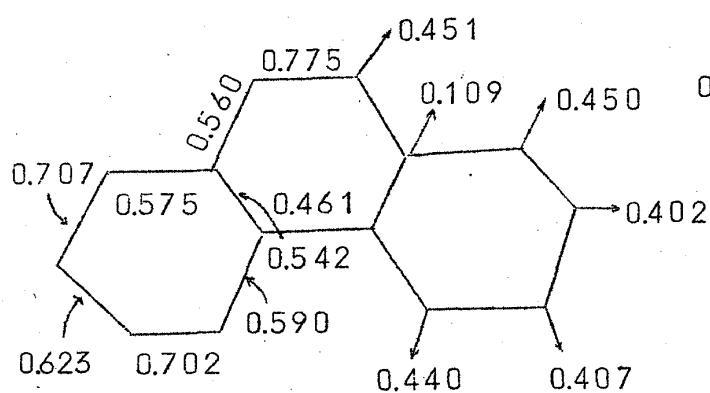
ブタジエン



$$(\alpha_N = \alpha + \beta)$$

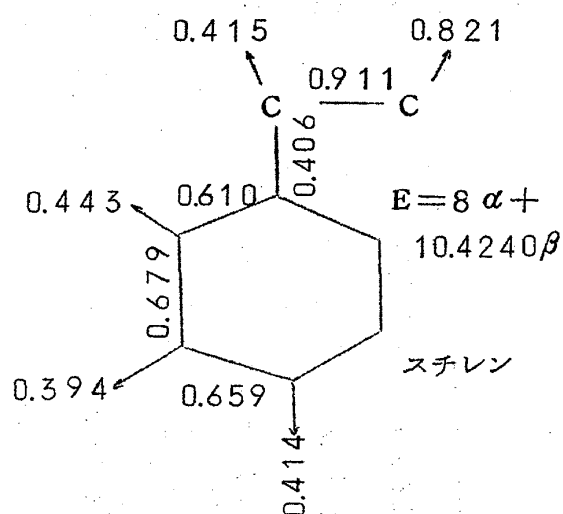
$$E = 6\alpha + 9.1916\beta$$

ピリジン



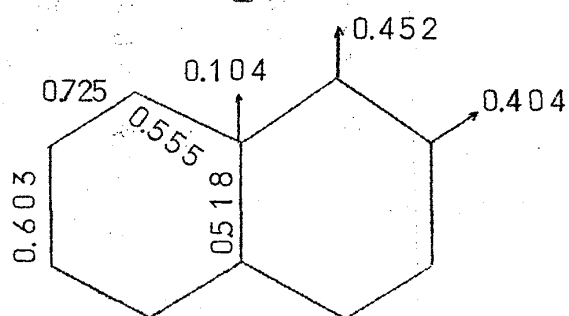
$$E = 14\alpha + 19.4483\beta$$

フェナントレン



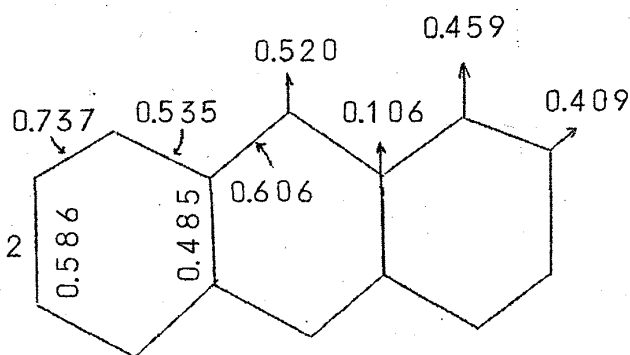
$$E = 8\alpha + 10.4240\beta$$

スチレン



$$E = 10\alpha + 13.6832\beta$$

ナフタリン

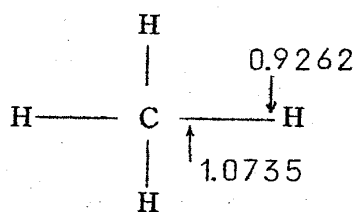


$$E = 14\alpha + 19.3136\beta$$

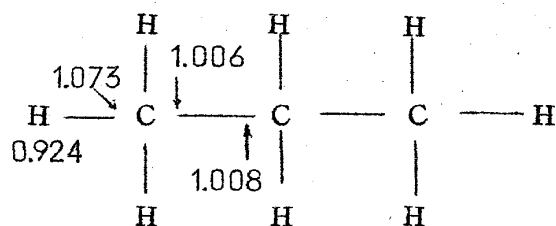
アントラセン

図 1 A 共役化合物の分子図 (自由原子価, π 結合次数)

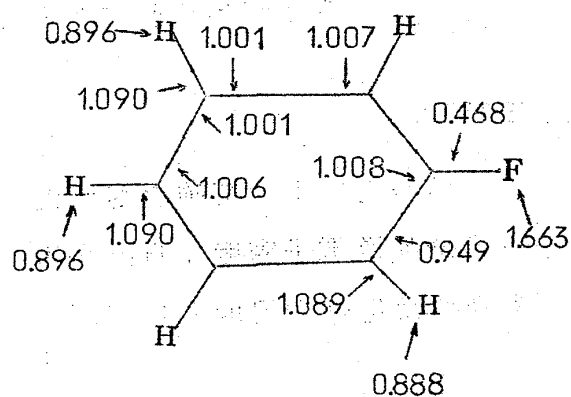
全 π 電子密度はすべて 1.0000



$$E = 8\alpha' + 8.3288\beta'$$



$$E = 20\alpha' + 20.9980\beta'$$



フッ化ベンゼン

形式荷電

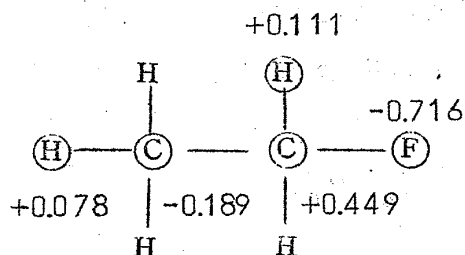
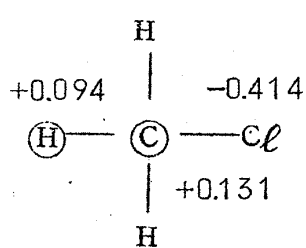
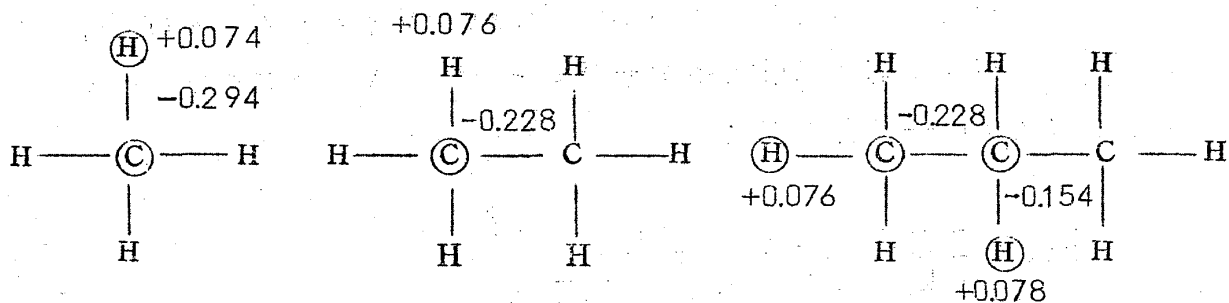


図 1 B 飽和化合物 (σ 電子) の分子図

$$q_r, E$$

$$\text{形式荷電 } Q_x = n_x - \sum_r q_r$$

Hückel 法の理論的根拠についてはかならずしも明らかとはいえない点が存在することは事実であるが，もっとも簡単な計算で見透しのよい結果がえられる点，その利用価値も多く，興味深い。

この方法にもとづく有機反応性の理論を紹介しよう。第一の方法は分子の孤立状態から反応結果を予想する方法であり，接近諸薬との電子雲の重なり，電子交換などの具体的な相互作用に関する考慮は払われていないし，遷移状態についての模型的な考察も行なわれていない。第二の方法では相互作用は摂動の形が，遷移状態の具体的な模型を通じての型かの相違はあるが考察されており，その相互作用を前提として理論が組立てられていると云えよう。

(1) 孤立系近似 (Isolated Approach)

この方法は Coulson Longuet-Higgins^{3,4)}らの努力によって確立された。結論的に言うならば，この方法では孤立した分子の全軌道電子密度，自己分極率，結合次数，またはそれから導かれる自由原子価が反応性の尺度として用いられる。

化学反応は試薬の性質によってイオン反応，ラジカル反応に分類しうるが，試薬が正荷電をもっている， NO_2^+ , Cl^+ などの試薬の反応の場合（求電子的反応）には電子密度のもっとも大きい場所に，負荷電をもっている OH^- , Cl^- などの場合（求核的反応）には電子密度のもっとも小さい場所に反応がおこるとし，電子密度が均一のときには両反応とも自己分極率 π_{rr}

$$\pi_{rr} = \sum_j \sum_k \nu_j (2 - \nu_k) \frac{(C_r^j)^2 (C_r^k)^2}{\epsilon_j - \epsilon_k} \quad (6)$$

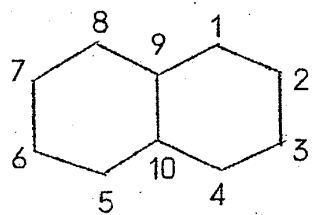
のもっとも大きい場所に反応がおこるとする

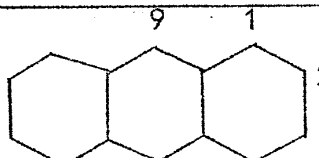
また試薬がラジカルの場合には自由原子価 F_r

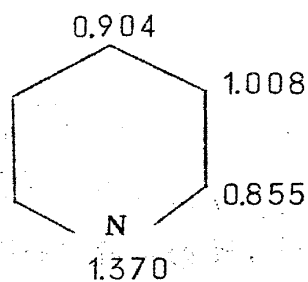
$$F_r = \sqrt{3} - \sum_s' P_{rs} \quad (7)$$

の最大の場所に反応がおこるとする。⁴⁾ 結果は表2，図2に示す。これらはいずれも共役化合物であり，上述の諸量によって反応位置が示される。

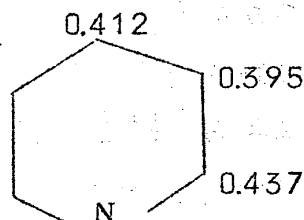
表2 共役化合物の置換反応性

	L_r	f_r	S_r	π_{rr}
1	2.30	0.362	0.994	0.452
2	2.46	0.138	0.873	0.404
9	3.06	0.000	0.703	0.104

	L_r	f_r	S_r	π_{rr}
1	2.25	0.193	1.073	0.459
2	2.40	0.047	0.992	0.408
9	2.01	0.387	1.314	0.520



全 π 電子密度



自由原子価

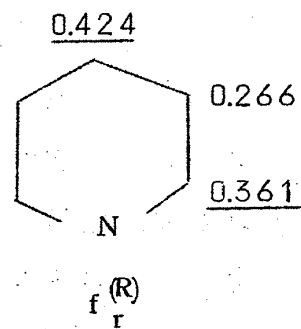
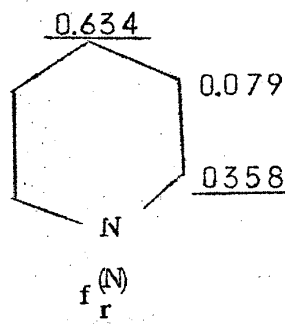
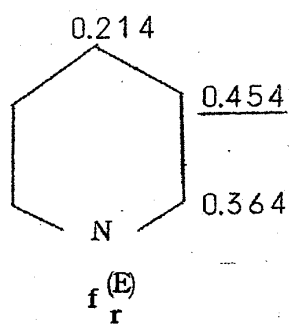
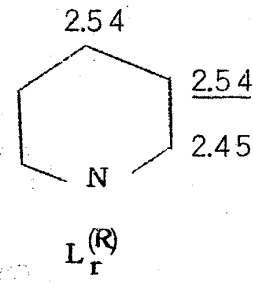
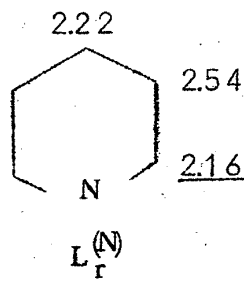
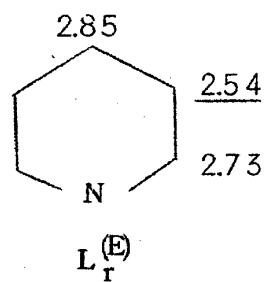


図2 全 π 電子密度，自由原子価，局在化エネルギー，フロンティア電子密度

この方法の理論的根拠についての考察は Coulson Longuet Higgins, Brown⁵⁾らによって行なわれ, これらの尺度が反応初期による系の全電子エネルギー変化の大小(活性化エネルギーの大小が推定しうる量)を示すものであることが明らかにされている。この方法は試薬と反応物質との静電的相互作用などを予想するものであって, 有機化学における経験的理論である有機電子説を分子軌道計算によって定量化したものといえるが, たとえば共役化合物の原子における静電的な相互作用で反応位置を予想するならば, π 電子だけの寄与を考えて論じることの理論的な根拠は乏しい。

(ii) 相互作用系近似

試薬との相互作用を摂動の形で考慮する方法と遷移状態の模型について考察する方法の二つがある。

(A) 摂動論的方法

この方法は福井ら⁶⁾によって発展させられ, フロンティア電子理論ともよばれる。たとえば共役化合物の置換反応において, 求電子的, 求核的, ラジカル的反応のいずれかに従って, 最高被占軌道, 最低空軌道, その両者の係数からフロンティア電子密度

$$f_r^{(E)} = 2 (C_r^{h,o})^2$$

$$f_r^{(N)} = 2 (C_r^{\ell,v})^2 \quad (8)$$

$$f_r^{(R)} = \frac{1}{2} (f_r^{(N)} + f_r^{(E)})$$

を定義し, それぞれこの最大の場所に反応がおこるとする(表1参照)これらのフロンティア電子密度は置換反応の遷移状態において, 次頁の図のごとく R と H の原子軌道から作られる擬 π 軌道との間に超共役を考えて, その共役による全 π 電子エネルギーの変化, すなわち安定化エネルギーを計算すると, 試薬が求電子的, 求核的, ラジカル的であるかに従って λ_j を Hückel 法で求められた j 番目の MO の軌道エネルギー, $\epsilon_j = \alpha + \lambda_j \beta$, にあらわれる係数として,

Superdelocalizability と名付けられる次の尺度が導かれる⁷⁾

$$S_r^{(E)} = \sum_j^{\text{occ}} \frac{2 (C_r^j)^2}{\lambda_j} (\tau\beta)^2$$

$$S_r^{(N)} = \sum_j \frac{2 (C_r^j)^2}{-\lambda_j} (\tau\beta)^2 \quad (9)$$

$$S_r^{(R)} = \frac{1}{2} (S_r^{(E)} + S_r^{(N)})$$

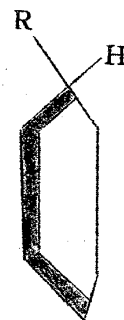


図 置換反応における擬 π 軌道と超共役

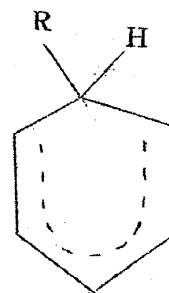
遷移状態における安定化エネルギーの尺度である S_r が大きいほど置換反応はおこりやすい。遷移状態における安定化エネルギーはビニル化合物の重合反応⁸⁾飽和化合物のラジカル引抜き反応⁹⁾にも計算されており反応性が論じられている。

フロンティア電子理論の最も大きい特長は分子軌道のうち最高被占軌道，最低空軌道が特別な役割を果たすことを指摘した点にあり，この考えはPearson,¹⁰⁾ Woodward Hoffmann¹¹⁾らによってうけつがれている。この点については後述する。

(B) 局在化法

Wheland¹²⁾は共役化合物の置換反応の遷移状態において，試薬との間に安定な σ 結合が生成し，反応物質の π 電子は置換反応のおこる炭素原子以外の場所に局在化し，その個数は試薬が求電子的，求核的，ラジカル的であるかに従って， m を出発物質の π 電子数とすると $m-2$ ， m ， $m-1$ であるとした。

この遷移状態の模型にもとづく全 π 電子エネルギー E_r^{π} と，原系のそれとの差は局在化エネルギーと名付けられ，活性化エネルギーの直接的な尺度と考えられる。



$$L_r = E_r^{\pi} - E \quad (10)$$

結果は表2，図2に示したが，実験結果との一致は良好である。

以上(A)，(B)，(C)の方法はHückel法にもとづいて展開された主として共役化合物の反応性を論議するものであり，反応の立体特異性についてはふれていない。

〔2〕 分子軌道の対称性と反応性

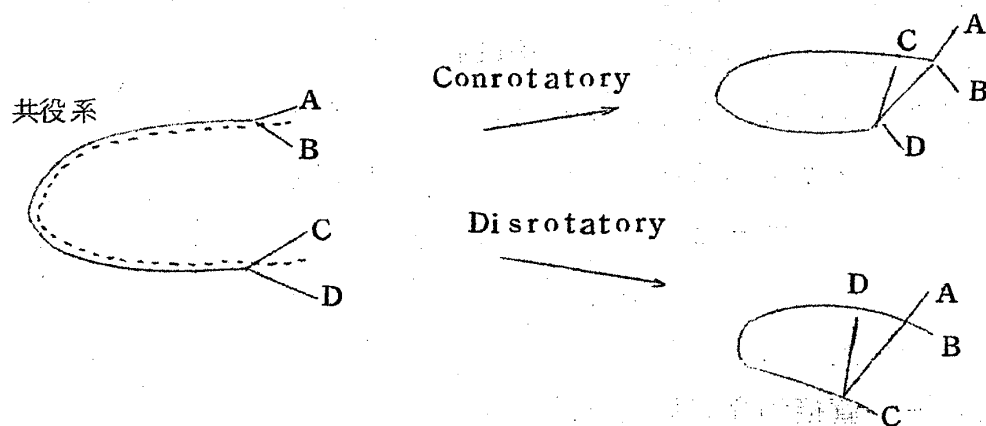
現在Woodward-Hoffmann則として注目を集めている理論は，共役化合物(始原系と生成系)の孤立状態の主としてHückel法にもとづいて得られた分子軌道法の知見から化学反応性を論じるものであって，一種のIsolated approachとも言えるが，反応に際する相互作用をimplicitではあるが想定している点では前者の分類の(B)に属しているとも言えよう。¹¹⁾

しかしながらその著じるしい特長は

- (a) 分子軌道の対称性と反応性を関連づけた
- (b) 立体特異反応を論じた
- (c) 熱反応のみでなく，光化学反応における反応性を論じた
- (d) 反応経過中の対称性の保存を明確にした

などの特色があげられる。

例をあげれば非環式ポリエンの末端原子間に結合が生じ，環式化合物の生成する反応(電子環式反応と命名される)において，生成物質における末端基(



反応物質では同一平面)の立体配置によって、二種の生成物が生じる。この反応は末端基同一方向に回転して生成したと考えられるとき同旋的 (conrotatory) 反応, たがいに反対方向のときは反旋的 (Disrotatory) な反応とよばれる。

この反応は表3に示すようにポリエン系の π 電子数の性質によって一方だけが選択的に起こり, その意味で立体特異反応とよばれる。

この立体特異性反応についての説明は種々の人々によって試みられている。³⁾

表3 ポリエンの電子環式反応

共役ポリエン	熱	光
$4n+2$	Disrotatory	Conrotatory
$4n$	Conrotatory	Disrotatory

その一つであるWoodward, Hoffmannらによるものを紹介すると, 彼等は反応の経過において, 分子軌道の対称性は保存されるとの前提に立ち, 反応に直接関与する π 分子軌道, ならびに生成する σ 分子軌道に注目し, 図3に示すような同旋的反應, 反旋的反應における対称要素に C_2, σ によって軌道を分類する。その後, 反応経過について分子軌道の対称性が保存されるとして始原系と生成系の分子軌道の相関図を作った結果は図4である。これよりブタジエンからシクロブタジエンを生成する熱反応は反応前後における被占軌道と空軌道の間に交叉のない conrotatory におこることが示される。

またこの考えにもとづく励起状態の関与する光化学反応では, Disrotatory におこることが示される。

この理論は立体特異反応が熱的, 光化学的におこりうるか否かを定性的に示しうる点にいちじるしい特色をもち, 環式付加その他の反応に関してもいくつかの興味ある応用が見出されている。

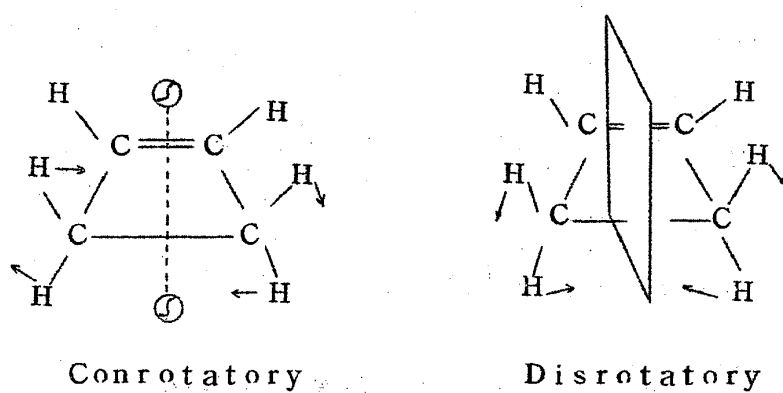


図3 ポリエンの電子環式反応における
対称要素

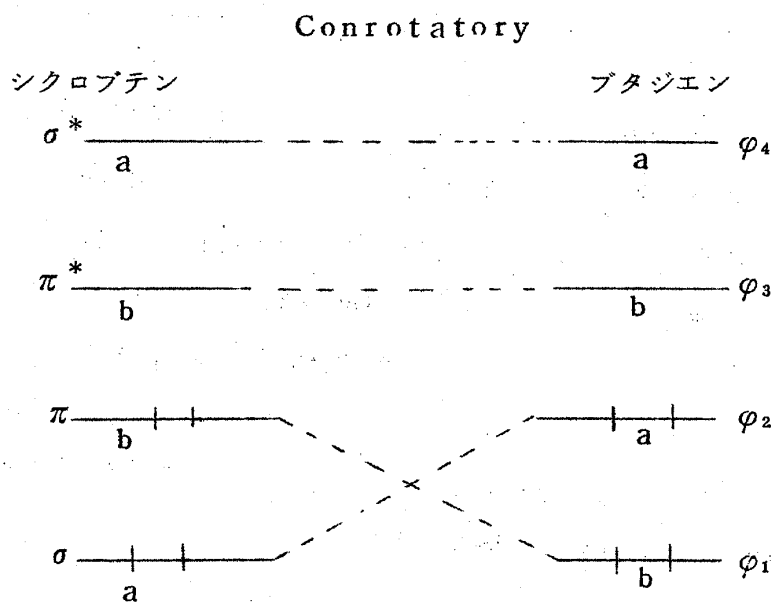


図4 ブタジエン \rightleftharpoons シクロブテン 変換反応の相関図

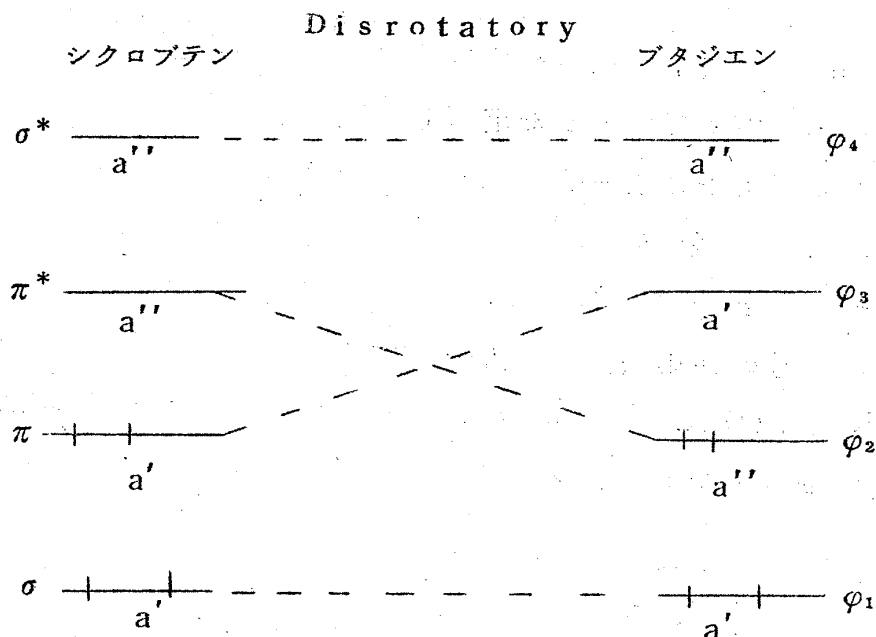
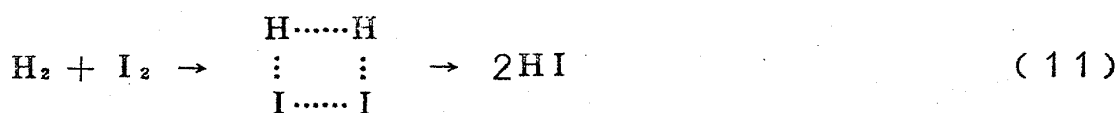


図 4

その他この考え方に関連して，興味ある理論として Pearson¹⁰⁾らの報告を紹介する。Pearsonは $A + B \rightarrow C$ の反応がおこるための条件として

- (1) 最高被占軌道から他の分子の最低空軌道への電子移動
 - (2) この電子移動は二つの軌道が，相互作用の立体配置において同じ対称性（正の重なりをもたらず）をもつこと。
 - (3) 最高被占軌道と最低空軌道がエネルギー的に近い
- 三つの条件がみたされる必要があることを示し，よく知られた



反応の遷移状態が正しくないことを結論している。

〔 3 〕 最近の分子軌道法と反応性理論

拡張Hückel法，¹⁴⁾すべての原子価電子を考慮する半経験的SCF法などの発達に従来の有機反応性の理論を変えつつあるといえる。

そのいくつかの特長を列記すると

- (1) 全電子エネルギー，軌道エネルギー，全エネルギーなどの定量的計算が

可能になった。

(2) 拡張Hückel法, 半経験的SCF法ではそれぞれ全電子エネルギー, 全エネルギーを用いて分子の安定構造が論じられる。

(3) σ , π , n 電子の統一的な取り扱いができる。

拡張Hückel法は(2)式的全ハミルトニアンを基礎とし, 分子軌道を原子価軌道の一次結合で表わす点を除く, Hückel法と本質的に同じであり, クーロン積分, 共鳴積分の評価法がことなるにすぎない。

一方 CNDO, INDO, ¹⁵⁾ MINDO ¹⁶⁾ 法などと呼ばれる半経験的SCF法では, 正確な全ハミルトニアン

$$H = \sum \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(i) \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (12)$$

を用い, (3)式からえられる全電子エネルギー(閉殻系)

$$E = 2 \sum_i^{\text{occ}} H_i + \sum_{i,j}^{\text{occ}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (13)$$

を極小にする手続きから得られる, 分子軌道の係数を定め, 軌道エネルギーを求めるための永年方程式をとけばよい

$$| F_{rs} - \epsilon S_{rs} | = 0 \quad (14)$$

$$F_{rs} = I_{rs} + \sum_t \sum_u P_{tu} \left\{ (rs|tu) - \frac{1}{2} (rt|su) \right\}$$

$$I_{rs} = \int \chi_r(1) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(1) \right\} \chi_r(1) d\tau_1 \quad (15)$$

$$(rs|tu) = \iint \chi_r(1) \chi_s(1) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_t(2) \chi_u(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$P_{tu} = 2 \sum_i C_t^i C_u^i$$

この手続きで求められた全電子エネルギーに核反発エネルギーを加えて全エネルギー $-W$ が求められる

$$W = E + \sum_{A>B} V_{AB} \quad (16)$$

この全エネルギーから、分子の平衡構造、立体配座のエネルギー（図5）回転障壁、力の定数などが計算される。

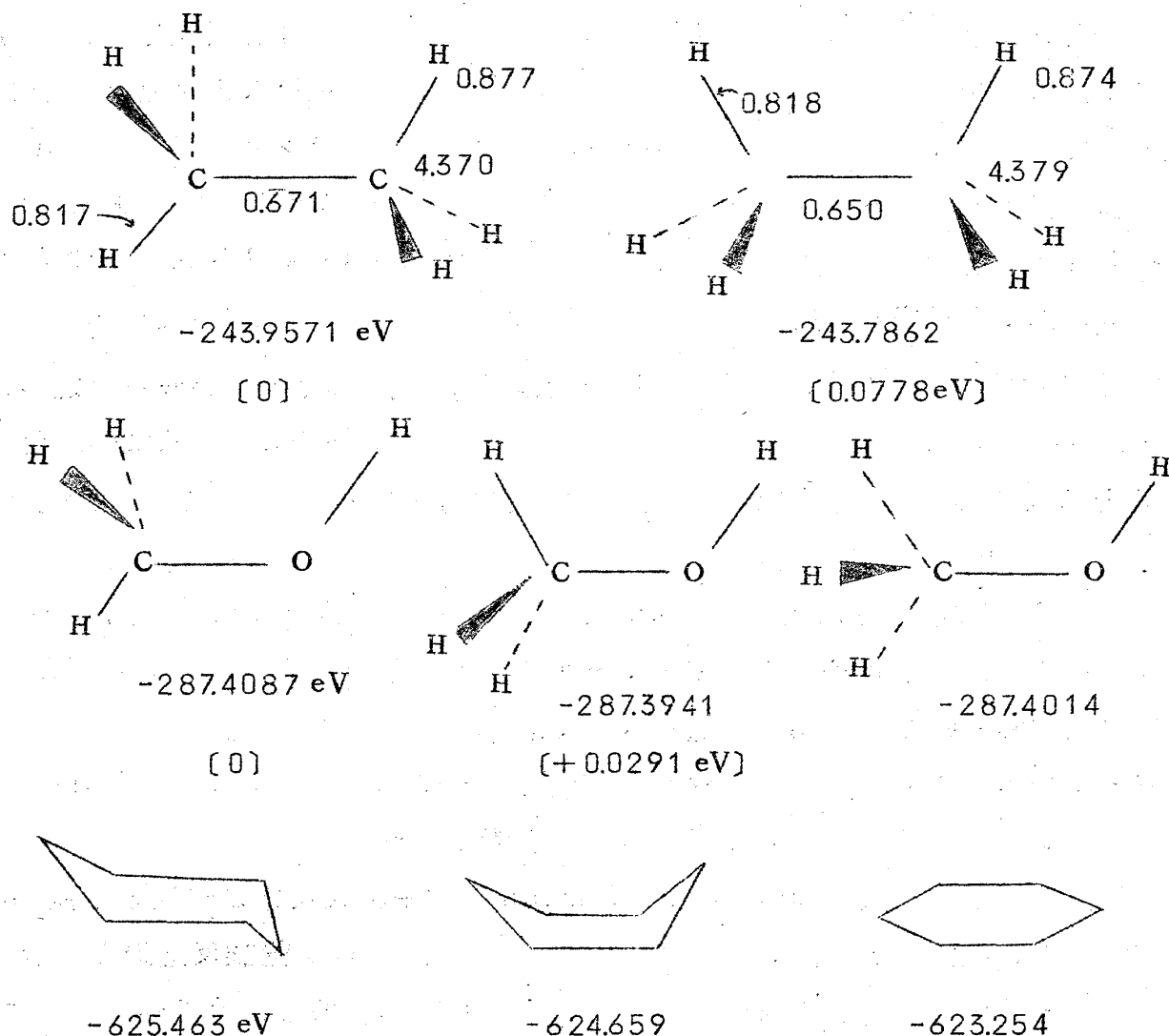


図5 立体配座とエネルギー（拡張 Hückel 法）

[] CNDO/2 法による相対値

さて拡張 Hückel 法と半経験的 S C F 法を用いる反応性の理論について紹介する。

前章 1 節で述べた A, B, C のいずれの方法の尺度に対応する量は計算しうるが, A の孤立系近似に用いた全 π 電子密度は, 特に π 電子だけが特別な働きをすると考える根拠付がない限りすべての原子価電子の電子密度の和, すなわち $\sigma + \pi$ の密度を考えるべきであると思われるが, これらと実験値との比較は行なわれていない。

ただ B に述べたフロンティア電子理論にもとづいた立体特異反応性の説明は二, 三の報告がある。図 6 に示したのは飽和化合物の最高被占軌道の電子密度 $f_r^{(N)}$ であるが, この結果からハロゲン原子に対してトランス位にある H 原子が塩基 B によって求核的攻撃を受け, 同時に Cl 原子が Cl^- として脱離する E_2 脱離反応の説明が行なわれている。¹⁷⁾ 計算は拡張 Hückel 法にもとづくものであるが, CNDO/2 法でも同様な結果がえられることが示されている。

その他に小員環化合物の SN_2 型置換反応における反応性を最低空軌道の AO Population にもとづいて考察した報告,¹⁸⁾ $t\text{-BuOOH}$ の求核的試薬による分解反応における反応様式を最低空軌道の電子密度にもとづいて検討した結果などが報告されている。¹⁹⁾

これらの方法の他に最後に紹介しておきたいのは拡張 Hückel 法, 経験的 S C F 法による全電子エネルギー, 全エネルギーを用いる方法である。この方法では試薬との相互作用を考慮に入れ, 適当な立体配置を考え, 全電子エネルギー, 全エネルギー変化を追求する方法であり, もっともていねいな計算ではポテンシャル面を作る試みに帰着されると考えられる。

この試みとしては Woodward, Hoffmann の電子環式反応の過程を拡張 Hückel 法で追跡した報告,¹⁹⁾ アルキルハライドの SN_2 置換反応過程の全エネルギー変化を計算した報告²⁰⁾ などがあげられる。表 3 はその結果を示すものである。

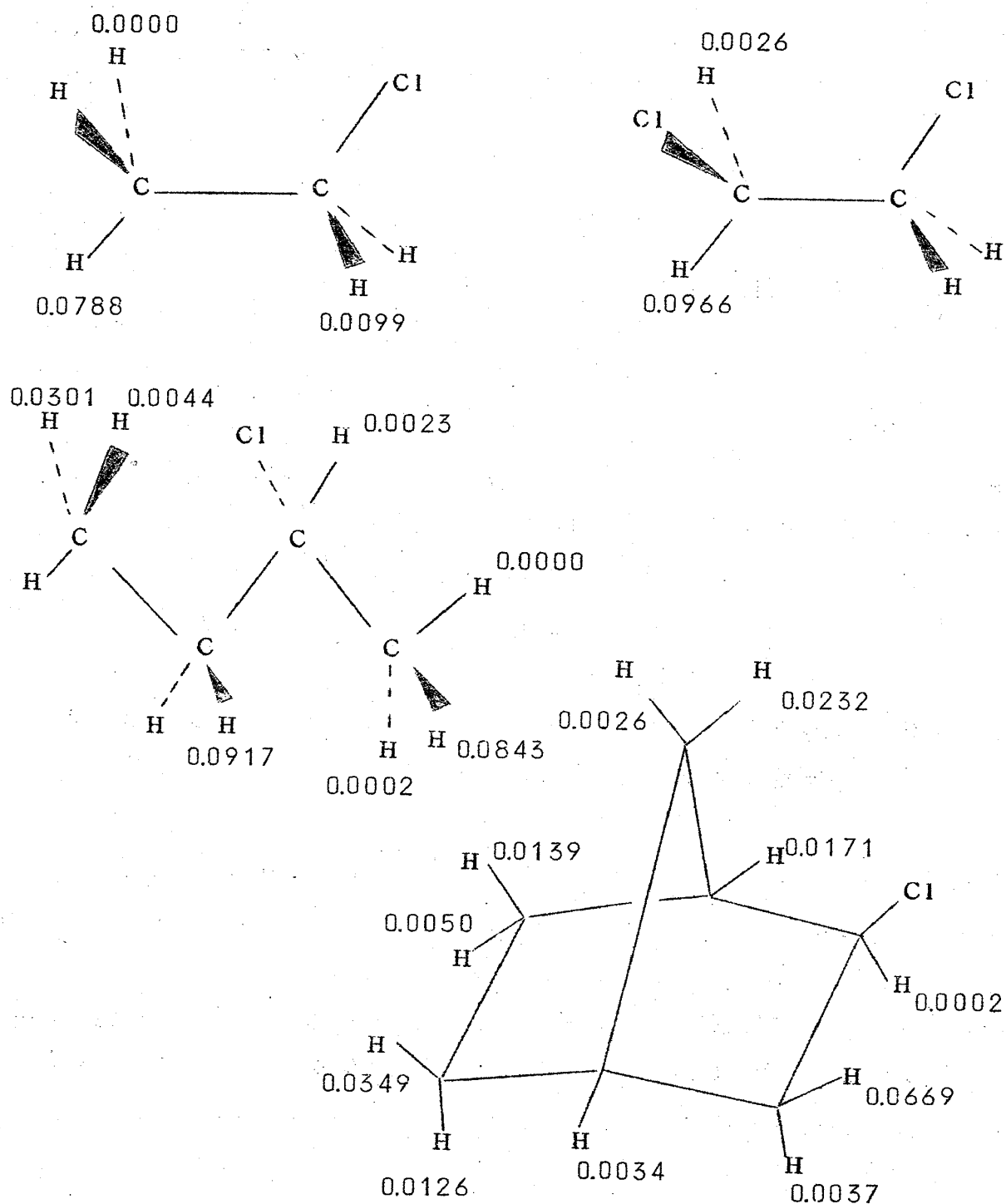
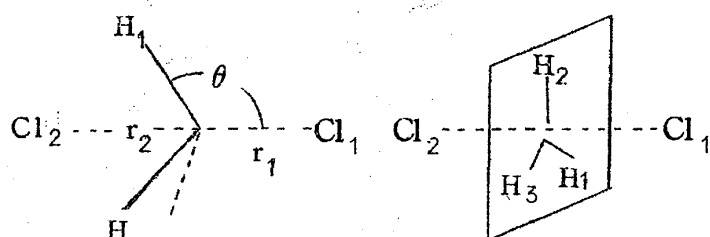


図6 E₂ 脱離反応のフロンティア電子密度

表3 メチルハライドの SN_2 反応

$r_1 \text{ \AA}$	$r_2 \text{ \AA}$	θ	$E \text{ (eV)}$
1.784	∞	110	-390.84
1.784	3.0	110	-390.36
1.9	2.8	100	-390.43
2.0	2.6	100	-390.20
2.1	2.4	95	-390.60
2.15	2.3	95	-389.20
2.2	2.2	90	-388.85

塩化メチル CH_3Cl が Cl によって置換される過程で、反転がおこり表3右に示す遷移状態($\theta = 90^\circ$)が理論的に結論されている。

さらにプロント付加反応についてHofmannは²¹⁾

(1) H^+ は $\text{C}=\text{C}$ 結合の2等分線上を分子面に垂直方向に近づきやすく、エチレン面からの距離 1.2 \AA で極小となる。

(2) 対称的な構造はエチルカルボニウムイオン CH_3CH_2^+ に比べると 2.0 Kcal 不安定である。

ことなどが示されている。

なおメチレン同志の付加反応が同一平面上のLeast Motionで近づくのではなく、図7に示したように遠くでは直角方向から近づくnon Least motionがエネルギー的にもっとも安定であることが示されている。²²⁾

この方向の計算は拡張Hückel法にもとづくものの方が現在までは多いが今後CNDO, INDO, ab Initioなどの計算の数も多くなることと思われるが、反応経路の立体特異性などを明らかにしうる点で新しい発展が期待される。

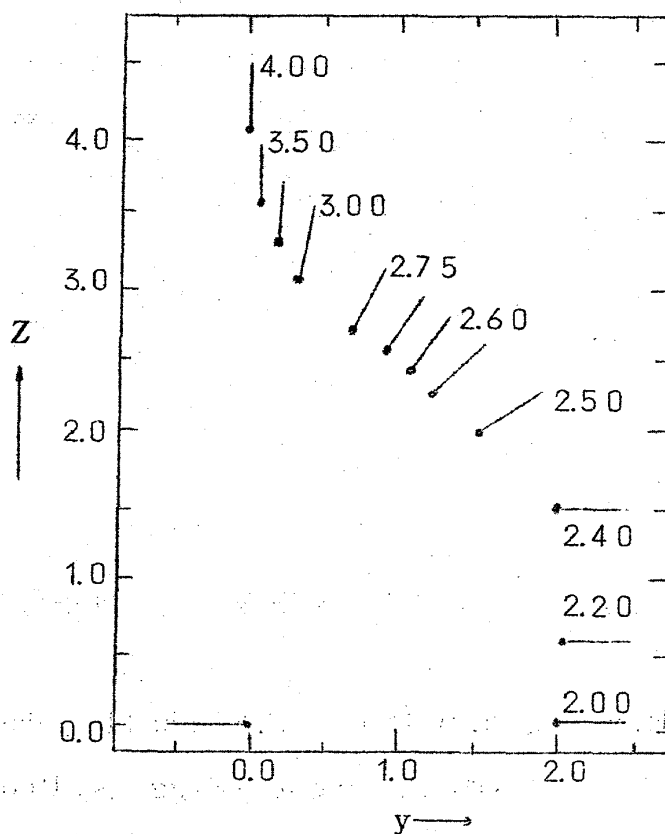


図7 メチレンの付加反応の極小エネルギー配置

Ⅲ む す び

これらの近似をすすめた方法は従来用いられた経験的分子軌道法に比して分子の電子状態に関して、はるかに多くの、より信頼するに足る情報を提供しているものであるが、反面次のような問題点も存在することを指摘しておく必要がある。

- (1) 分子軌道が原子価軌道の一次結合であらわされている関係上、混成を前提とするHückel法に比して、非結合的相互作用があきらかとなる反面、とくに σ 結合については従来の混成結合概念にもとづく描像が不明確となる。
- (2) 共役化合物が面对称要素を有する場合には π 、 σ の分離は明確であるが、面对称性をもたない場合は σ 、 π 電子の区別は不明確となる。 π 近似はこの場合に採用できない。
- (3) 軌道エネルギーの大きさ、その順序、全電子エネルギー、全エネルギーの大きさ等に対する積分評価の影響は、一般に複雑であって、その見透しは

Huckel 法の場合ほど簡単でない。

- (4) 複雑な計算手続をへて求められた分子軌道の係数から得られる情報(電子密度, 結合次数)に関する限り, 経験的方法のそれと傾向に一致する場合が多く, 軌道の対称性, などにもとづく定性的解釈を行なうにはかえって π 近似の明快さに比して取扱いに困難さを伴うことがある。したがって化学反応性の取扱いも分子軌道法の進歩に比しておくれており, エネルギー的考察がその主流を占めており, その情報が必ずしも有効に生かされているとは言い難いように思われる。

文 献

- 1) 諸熊奎治, “長倉, 福井, 吉田編 有機量子化学” p66 化学同人 (1966)
- 2) 例えば H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, John Wiley (1944).
- 3) C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., A 192, 16 (1947)
- 4) F. H. Burkitt, C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc., 47, 553 (1951)
- 5) R. D. Brown, Quart. Rev., 6, 63 (1965)
- 6) K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, J. Chem. Phys., 20, 722 (1952),
K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, J. Chem. Phys., 22, 1433 (1954)
- 7) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 423 (1954)
- 8) T. Yonezawa, K. Hayashi, C. Nagata, S. Okumura, C. Nagata, J. Polymer Sci., 14, 312 (1954)
- 9) K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 442 (1961)

- 10) R. G. Pearson, Chem. Eng. News, 1970, 60
- 11) R. B. Woodward, R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry" Academic Press (1970)
- 12) G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., 64, 900 (1940)
- 13) K. Fukui, Tetrahedron Letters 2209, 2427 (1965)
- 14) R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963); J. Am. Chem. Soc., 86, 1259 (1964)
- 15) J. A. Pople, D. L. Beveridge, "Approximate molecular orbital Theory" McGraw-Hill (1970)
- 16) M. J. S. Dewar, G. Klopman, J. Am. Chem. Soc., 89, 3089 (1967)
- 17) K. Fukui, H. Fujimoto, Tetrahedron Letters, 4304 (1965)
- 18) T. Yonezawa, K. Shimizu, H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1302 (1967)
- 19) R. B. Woodward, R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 87, 395 (1965); *ibid.*, 87, 2046 (1965)
- 20) H. Kato, K. Morokuma, T. Yonezawa, K. Fukui, Bull. Chem. Soc., Japan, 38, 1750 (1965)
- 21) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 40, 2047 (1964)
- 22) R. Hoffmann, et al, J. Am. Chem. Soc., 92, 1460 (1970)